

⑫ 公開特許公報(A)

平2-182916

⑤Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

④公開 平成2年(1990)7月17日

D 01 F 8/08
// D 01 F 6/40

Z 6791-4L
6791-4L

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑤4発明の名称 難燃アクリル系複合繊維

②特 願 昭63-333776

②出 願 昭63(1988)12月28日

⑦2発 明 者 大 野 雅 人 山口県防府市鐘紡町6番8-107
⑦2発 明 者 山 本 俊 博 山口県防府市勝間2丁目5-12
⑦1出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

明 細 書

(従来 of 技術)

1. 発明の名称

難燃アクリル系複合繊維

2. 特許請求の範囲

(1) A、B 両成分が接合されてなり、

(イ) A 成分がアクリロニトリル40重量%以上とハロゲン含有モノマー及びスルホン酸含有モノマー20～60重量%とよりなる重合体(I)であり、

(ロ) B 成分がA成分重合体(I)95～60重量部にアクリロニトリル30～75重量%とビニル系モノマー70～25重量%及び必要によりスルホン酸含有モノマー0～10重量%とよりなる重合体(II)を5～40重量部混合した重合体組成物である

難燃アクリル系複合繊維。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は優れた難燃性及び潜在捲縮発現性を有する難燃アクリル系複合繊維に関するものである。

従来、一般のアクリル系繊維は羊毛に類似した崇高な風合、優れた物理的性質、堅実な染色性や染色鮮明性を有し、広範囲な用途に使用されている。しかしアクリル系繊維は大多数の天然繊維や合成繊維と同じく易燃性であるため、例えば衣料、インテリア製品及び産業用及び建築用等の用途に於ては火災の伝播を助けるなどその需要範囲が狭ばめられていた。一方難燃アクリル系繊維は難燃性、自己消火性という性能を有しているが、製品の腰感、バルキー性、ヘタリ等の性能において通常のアクリル系繊維に及ばず、量的に未だ十分使用されている状況ではない。そこで難燃アクリル系繊維製品において、上記欠点の改良の一方法として他の物性的にすぐれた繊維例えばナイロンやポリエステルやポリアクリロニトリル系繊維等を混紡して使用する事が一般に行なわれているが、混紡により加工工程の増加や染色性の低下、風合いの変化、難燃性の低下などの不都合な点が新たに生じてくる。

難燃アクリル系繊維単独での製品にバルキー性、腰感及びヘタリ等の改良を行なう為には、同等の難燃性を有した収縮綿や潜在捲縮性を有する繊維、特に後者が必要であり、この潜在捲縮性を有する難燃アクリル系繊維と通常の難燃アクリル系繊維との混合使用によって難燃性を有し、かつ腰感、バルキー性、風合い、染色性等の良好な製品を製造する事が可能となる。ところがこれまで良好な潜在捲縮性と難燃性を兼ね備えた難燃アクリル系複合繊維は得られておらず、又その検討もあまり行なわれていない。特開昭49-68014号公報は、アクリロニトリルを85重量%以上含有したポリアクリロニトリル系重合体と、難燃アクリル系重合体及びハロゲン化アンチモン化合物との複合繊維であるが、ここで得られた繊維は片成分にポリアクリロニトリル系重合体を使用する為に難燃性を十分高める事が出来ない。難燃性を高める為に他成分に含有する塩化ビニル含有量やハロゲン化アンチモンの含有率を上げると両成分間の混和性、相溶性の違いにより紡糸口金内でのゲル

化や、口金詰まり、糸切れが生じるし、又両成分の凝固性が大きく異なる為に両成分を緻密に凝固させるような凝固浴条件の設定が困難である。又紡出後でも両成分間の接着力不足の為に、延伸・収縮等で両成分の剝離によるトラブルの発生など操業性の大きな低下と品質の大きな低下が予想される。更に製品においても染色性、耐熱性、光沢等消費性能の低下や、紡績、織編時の糸切れ、毛羽立ちといった加工性能の低下も予想される。特開昭59-82410号公報は難燃アクリル系重合体にポリウレタン重合体を添加紡糸した複合繊維であるが、ここで得られた繊維は添加したポリウレタン重合体のため繊維のコストが高くなるばかりでなく、染色後の発色性及び耐光性等がいまだ満足されるものでなかった。

(発明が解決しようとする問題点)

上述したように、難燃アクリル系重合体を両成分に用いた十分良好な難燃性と潜在捲縮性を有する難燃アクリル系複合繊維は未だ開発されていない。本発明者らは上記欠点を克服すべく鋭意検

討の結果、本発明を完成するに至ったのである。

本発明の目的とする所は良好な風合い、バルキー性、腰感等をもつすぐれた潜在捲縮性を有する難燃アクリル系複合繊維を提供するにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、A、B両成分が接合されてなり、
(イ) A成分がアクリロニトリル40重量%以上とハロゲン含有モノマー及びスルホン酸含有モノマー20～60重量%とよりなる重合体(I)であり、
(ロ) B成分がA成分重合体(I)95～60重量部にアクリロニトリル30～75重量%とビニル系モノマー70～25重量%及び必要によりスルホン酸含有モノマー0～10重量%とよりなる重合体(II)を5～40重量部混合した重合体組成物よりなる難燃アクリル系複合繊維である。

本発明の重合体(I)においてハロゲン含有モノマーとしては塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、臭化ビニリデン等が挙げられるが、これに限定されるものではない。特に塩化ビニル及び又は塩化ビニリデンが好ましい。ハロゲン含有

モノマーが20重量%未満ではすぐれた難燃性は得られず、一方60重量%を越えれば得られた繊維の耐熱性、強度等の品質が低下するばかりか、難燃性も飽和に達し経済的でない。従ってハロゲン含有モノマーの量は20～60重量%の範囲が操業性の点、品質の点、コストの点で好ましい。

本発明においてスルホン酸含有モノマーとしてはアリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム等が挙げられるが、これに限定されるものではない。重合体(I)にこれらスルホン酸含有モノマーを0.5～5重量%、好ましくは1～4重量%含有した方が、染色性の改良、紡糸時の凝固性の大きな改良、乾燥緻密化の大きな改良及び促進が可能であり、良好な光沢と染色性を有する繊維が得られるのである。

本発明において重合体(II)中のビニル系モノマーとは例えばアクリル酸、メタクリル酸或いはこれらのアルキルエステル類、酢酸ビニル、アク

リルアミド、メタクリルアミド、ユーヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、グリンジルアクリレート、グリンジルメタクリレート、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、臭化ビニリデンの群から選ばれた1種又は2種以上を言う。

本発明において重合体(Ⅱ)中のアクリロニトリル及びビニル系モノマーの含有率はアクリロニトリル30～75重量%、ビニル系モノマー70～25重量%である。アクリロニトリル30重量%未満、或いはビニル系モノマーが70重量%を越えると、得られた重合体の耐熱性が不良となる。一方アクリロニトリルが75重量%を越え或いはビニル系モノマー25重量%未満ではブレンドして複合紡糸した繊維の捲縮発現性が悪くなる。沸水処理後の捲縮発現山数は5～50個/インチ、特に10～35個/インチとするのが好ましい。

本発明において重合体(Ⅱ)中にもスルホン酸含有モノマーを含有させると、紡糸時の凝固性、及び得られた複合繊維の光沢と染色性においてよ

り好ましい。本発明において重合体(Ⅱ)中のスルホン酸含有モノマーとしては前記重合体(Ⅰ)のスルホン酸含有モノマーと同様に挙げられ、重合体(Ⅰ)と重合体(Ⅱ)のスルホン酸含有モノマーは同一又は2種以上組合せ使用が可能である。重合体(Ⅱ)中のスルホン酸含有モノマーの含有量は0～10重量%が好ましく、スルホン酸含有モノマーが10重量%を越えると、ブレンドして複合紡糸した際に凝固浴に溶出するポリマーが多くなるとともに、得られた繊維のA成分、B成分の染色性に大きな差が生じチラツキの原因となる。

本発明においてB成分の重合体(Ⅰ)に対する重合体(Ⅱ)の混合割合は5～40重量部、好ましくは7～30重量部さらに好ましくは10～25重量部である。重合体(Ⅱ)が5重量部未満ではA、B両成分を複合紡糸した繊維の捲縮発現数が充分でない。また40重量部を越えると、A、B両成分複合紡糸した繊維の膠着が多くなるとともに捲縮発現数が多くなり過ぎ、混合使用した場合の風合いも悪くなる。

本発明においてA、B両成分の接合形態としてはサイドバイサイド形やシースコア形等特に制限されるものでない。またシースコア口金による紡糸の場合、A、B両成分どちらをシース部、コア部にするか等特に制限されるものでないが、耐熱性の弱い方をコア部にする方が繊維間の膠着等が少なく好ましい。またA、B両成分の接合比率は良好なる捲縮を発現させるならば特に制限はないが、A成分1部に対するB成分の接合比率は1/5～5部が好ましい。

本発明においてA成分、B成分中に三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、硼酸亜鉛、メタスズ酸等の難燃助剤、熱安定剤、耐候安定剤、抗菌剤、染顔料、制電剤、導電剤、防泥剤等が含まれていても良い。

次に本発明繊維の製造法の一例を挙げて本発明を更に詳しく説明する。

重合体(Ⅰ)は塩化ビニル、塩化ビニリデン、或いは臭化ビニル又はそれらの混合物からなるハロゲン含有モノマー20～60重量%とアクリロ

ニトリルと少量の(例えば0.5～5重量%)アリルスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム或いは2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム等の染色性改良モノマーとをジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド或いはジメチルアセトアミド等の有機溶剤中にてアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等の重合開始剤にて重合させる。特に好ましくは、アリルスルホン酸ナトリウム5～40重量%、アクリロニトリル10～85重量%、ハロゲン含有モノマー10～50重量%の組成を有する重合体をジメチルホルムアミド中にて上記重合方法にて重合し、その重合体を含有したジメチルホルムアミド溶液中にて更にハロゲン含有モノマー20～60重量%及びアクリロニトリル及び必要ならばアリルスルホン酸ナトリウムを着色防止剤等他の添加剤の存在下で重合させる。得られた重合ドープ中の未反応モノマーの除去をロータリーエバポレーター或いは回転薄膜式蒸発機にてなるべく低温にて行ない、その後

重合体濃度を20～30重量%に調整し、添加剤の添加等を行ない重合体(I)の紡糸原液を得る。

一方、重合体(II)はアクリロニトリル30～75重量%とメチルアクリレート70～25重量%及びスルホン酸含有モノマー0～10重量%とをジメチルホルムアミド中にて上記重合法にて重合し、得られた重合ドープ中の未反応モノマーを除去し、その後重合体(II)の濃度を20～30重量%に調整する。

次に、重合体(I)の紡糸原液をA成分とし、重合体(I)の紡糸原液に重合体濃度20～30重量%の重合体(II)の溶液を添加混合してB成分の紡糸原液を得る。各々の紡糸原液は紡糸粘度の調整及び曳糸性の改良の為に40～60℃に保温されて複合繊維用口金へ別々の入口より導かれる。口金のノズルの孔径と孔数は単糸デニールにより決められる。凝固浴は紡糸原液に使用した有機溶剤の水溶液や、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ポリエチレングリコール等の有機溶剤やその水溶液が通常使用される。その組

成、温度等は難燃アクリル系繊維を製造する場合と同一条件でも、若干凝固を早める条件でもよい。ジメチルホルムアミドを紡糸原液の溶剤として用いる場合、凝固浴条件はジメチルホルムアミド45～65重量%温度30℃以下の水溶液とするのが好ましい。

紡出された繊維は漸次有機溶剤濃度が低下する数個の浴槽にて通常4～8倍程度の1次延伸を行い、その後水洗、前オイル処理と行なう。次いで100～180℃の熱風もしくはホットローラーもしくは熱風とホットローラーの併用で乾燥・緻密化を行なう。乾燥後或いは1次延伸後で乾燥前に繊維物性の調整の為に2次延伸を行なう。2次延伸は熱水中或いは蒸熱中にて1.05～2倍程度行なう。2次延伸以後は、捲縮発現性の向上、繊維物性の調整、風合い調整、紡績性の向上等の為に収縮、延伸、後オイル、機械クリンプ付与、クリンプセット等を行なってもよい。

(発明の効果)

こうして得られた本発明にかかる難燃アクリル

系複合繊維は良好な難燃性と潜在捲縮性とを兼ね備えた繊維であり、高度の難燃性とバルキー性、良好な風合、染色性などが要求される毛布、シーツ、ベッドカバー、カーペット、カーテン、等の寝装インテリア関係及び安全性、着心地が要求される小児用、老人用の衣服特にパジャマ等において十分にその性能を発揮できるものである。

(実施例)

次に実施例を示して本発明を具体的に説明する。尚、実施例中の部、%は特に言及しない限り重量部、重量%を示す。

捲縮持性はJIS L-1074により行なった。

難燃性は限界酸素指数(以下LOIと略称)で表わした。これは繊維を51mmにカットしハンドカードで解繊後約0.5gの綿を採取し、これを約25cmの長さに均一に伸ばし、加燃機により70回の燃りをかけた後2つ折りにして燃り棒をつくる。次いで窒素ガスと酸素ガスの混合ガス中にて燃り棒の上端に接炎し、試料が5cmだけ燃

焼する際の混合ガス中の酸素ガス濃度(体積)で次式により表わす。

限界酸素指数(LOI)

$$= \frac{\text{酸素ガス}}{\text{窒素ガス} + \text{酸素ガス}} \times 100$$

実施例1

アクリロニトリル(以下ANと略称):塩化ビニリデン(以下VDCと略称):アリスルホン酸ナトリウム(以下SASと略称)=55:43:2(%)の組成を有するポリマーを、ジメチルホルムアミド(以下DMFと略称)を溶剤としてオートクレーブ中で重合した。重合ドープはロータリーエバポレーターにより真空蒸発させて未反応モノマーの除去・回収を行なった。モノマー回収後の重合体溶液は透明な薄黄色で粘調な状態であった。重合体濃度23.5%、水分4.5%の重合体(I)の紡糸原液を得た。

次に、AN、メチルメタアクリレート(以下MMAと略称)、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ソーダ(以下SAMと略称)

をDMFに溶解後、オートクレーブ中で重合した。

次いで、未反応モノマーを除去回収を行って得た透明薄黄色の粘調な重合ドープをDMFで希釈して重合体濃度23.5%の重合体(Ⅱ)の原液を得た。重合体(Ⅰ)の紡糸原液に重合体(Ⅱ)の原液を各々の重合体の重量比が第1表に示す比率になるよう混合し、B成分の紡糸原液を得た。

重合体(Ⅰ)をA成分として、A、B成分の紡糸原液はサイドバイサイド型の複合紡糸用口金(ノズル孔径0.06mm、孔数4000個)に各々別の入口から導入されて、DMF：水＝53：47(%)18℃の凝固浴中へ紡出された。A、B成分の吐出量比は1：1であった。紡出された繊維はDMF濃度が30%、15%と順次低下する2個の浴中にて脱浴剤と4.5倍の1次延伸を行なった後、70℃の水洗槽にて十分洗浄され前オイル槽にて油剤付着しその後135℃のホットローラーにて乾燥、緻密化された。乾燥後は100℃の蒸熱にて1.4倍の2次延伸及び100℃の蒸熱下で0.95倍の緊張収縮をうけ、後オイル付着、

クリンプ付与後、乾燥され3デニールの各種難燃アクリル系複合繊維を得た。

本発明例で得られた繊維は良好な風合い、パルキー性及び難燃性を有していた。

(以  中)

第 1 表

テスト No.	B 成 分		難燃性 (LOI)	繊維の 膠 着	捲縮発現後の物性		備考
	重合体(Ⅱ)組成 AN/MMA/SAM	重合体(Ⅱ) 添加量(%)			染色性	捲縮数 (個/インチ)	
1	—	0	30	○	○	0	比較例
2	50/50/0	5	30	○	○	8	本発明
3	"	10	29	○	○	15	本発明
4	"	20	28	○	○	26	本発明
5	"	30	27	○	△	35	本発明
6	"	40	26	△	△	42	本発明
7	"	50	25	×	△	51	比較例
8	48/50/2	20	28	○	○	27	本発明
9	45/50/5	20	28	○	○	28	本発明
10	40/50/10	20	28	△	△	30	本発明
11	85/50/15	20	28	×	×	33	比較例
12	25/75/0	20	28	×	△	39	比較例
13	60/40/0	20	28	○	○	23	本発明
14	80/20/0	20	28	○	○	4	比較例

実施例 2

第2表の組成で重合体(Ⅱ)をオートクレーブ中で重合した。次いで未反応モノマーを除去回収し、重合体濃度23.5%の重合体(Ⅱ)の紡糸原液を得た。実施例1にて得られた重合体(Ⅰ)の紡糸原液に重合体(Ⅱ)の原液を20%添加混合し、B成分の紡糸原液を得た。

芯鞘複合口金を用い、重合体(Ⅰ)をA成分として鞘部分に前記B成分を芯部分に導入し、DMF:水=60:40%25℃の凝固浴中にて湿式紡糸した。A、B成分の吐出量比は1:1であった。紡出された繊維はDMF濃度が30%、15%と順次低下する2個の浴中にて脱浴剤と4.5倍の1次延伸を行なった後、70℃の水洗槽にて十分洗浄され前オイル槽にて油剤付着しその後135℃のホットローラーにて乾燥、緻密化された。乾燥後は100℃の蒸熱にて1.4倍の2次延伸及び100℃の蒸熱下で0.95倍の緊張収縮を受け、後オイル付着、クランプ付与後、乾燥され3デニールの各種難燃アクリル系複合繊維を得た。

本発明例で得られた繊維は良好な風合い、パルキータ性及び難燃性を有していた。

(以て示す)



第 2 表

テスト No.	重合体(Ⅱ) 組成		難燃性 (LOI)	繊維の 膠着	捲縮発現後の物性		備考
	モノマー組成	重量比			染色性	捲縮数 (個/インチ)	
15	AN/VCL/SAM	35/60/5	30	○	○	32	本発明
16	AN/MA/SAM	47/50/3	28	○	○	29	"
17	AN/HEMA	50/50	28	○	○	28	"
18	AN/GMA	50/50	28	○	○	28	"
19	AN/VCL/HAAm	40/40/20	29	○	○	30	"

VCL:塩化ビニル、MA:メチルアクリレート、HEMA:2-ヒドロキシエチルメタクリレート、
GMA:グリシジルメタクリレート、HAAm:メタアクリルアミド

DERWENT-ACC-NO: 1990-258518

DERWENT-WEEK: 199720

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Flame-retarding composite fibre useful
as e.g. blanket, carpet, etc. obtd. by
jointing component contg.
acrylonitrile! halogen-contg. monomer
and sulphonic acid contg. monomer,
and polymer compsn.

INVENTOR: ONO M; YAMAMOTO T

PATENT-ASSIGNEE: KANEBO LTD[KANE]

PRIORITY-DATA: 1988JP-333776 (December 28, 1988)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 02182916 A	July 17, 1990	JA
JP 2601775 B2	April 16, 1997	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL- NO	APPL- DATE
JP 02182916A	N/A	1988JP- 333776	December 28, 1988
JP 2601775B2	Previous Publ	1988JP- 333776	December 28, 1988

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	D01F6/40 20060101
CIPS	D01F8/08 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 02182916 A**BASIC-ABSTRACT:**

A flame-retarding composite fibre is obtd. by jointing components A and B, where (a) A component consists of more than 40% wt. acrylonitorile (AN) and 20-60 % wt. of halogen-contg. monomer and sulphonic acid-contg. monomer; and (b) B component is a polymer compsn. obtd. by blending 95-60 pts. wt. A component polymer (1) with a polymer (11) consisting of 30-75 % wt. of AN, 70-20 % wt. of vinylic monomer and opt. 0-10% wt. of sulphonic acid-contg. monomer.

The halogen-contg. monomer includes vinyl chloride, vinylidene chloride, vinyl bromide and vinylidene bromide. The sulphonic

acid-contg. monomer includes sodium (meth)allyl sulphonate, sodium styrene sulphonate and 2-acrylamide-sodium methyl propane sulphonate.

USE/ADVANTAGE - The acrylic composite fibre has good flame-proofing and bulking properties and good handling and dyeing properties and is pref. used for mfg. a blanket, sheet, bed cover, carpet and curtain. @(6pp Dwg.No.0/0)

TITLE-TERMS: FLAME RETARD COMPOSITE FIBRE
USEFUL BLANKET CARPET OBTAIN
JOINT COMPONENT CONTAIN
POLYACRYLONITRILE HALOGEN
MONOMER SULPHONIC ACID
POLYMER COMPOSITION

DERWENT-CLASS: A14 F01

CPI-CODES: A04-D03B; A04-E01; A09-A01; A12-D01; A12-D02; A12-S05B; A12-S05K; F01-D02; F01-D08; F01-D10; F01-E01; F03-C03C; F04-D;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0037 0044 0203 0207 0208 0209 0218
0226 0356 0376 0377 0643 0755 0762
0832 0839 1048 2525 2628 2660 2679
2763

Multipunch Codes: 02& 034 040 045 05- 055 059 06- 061 062
063 071 072 074 075 076 079 086 09- 109
112 230 27& 28& 33& 481 539 546 551
560 566 597 600 601 641 720

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1990-112158